



ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

В.Бормашов¹, к.ф.-м.н., С.Тарелкин^{1,2}, М.Кузнецов¹, С.Терентьев¹, к.т.н.,
С.Буга¹, д.ф.-м.н. / bormashov@gmail.com

Синтетические монокристаллы алмаза – уникальные материалы для различных отраслей приборостроения. Для электроники, в частности, наиболее интересны алмазы, легированные бором, являющимся акцептором с характерной энергией активации 0,37 эВ. Разработано несколько методов синтеза таких алмазов с низким электрическим сопротивлением, р-тип-проводимостью и высокой подвижностью носителей заряда [1]. В ТИСНУМ методом температурного градиента при высоком давлении (ТГВД) при использовании специальной ростовой смеси с добавлением геттеров азота и при контролируемой чистоте получены легированные бором объемные кристаллы алмаза размером до 10 карат.

Сегодня имеется значительное количество публикаций, посвященных изучению проводимости легированных бором алмазов [2–8]. Однако только в отдельных работах детально рассматриваются механизмы рассеяния носителей заряда в таких кристаллах [4, 9].

Важная проблема синтеза легированных алмазов – влияние паразитной примеси азота. При отсутствии минимизации ее концентрации получаемые образцы имеют плохую воспроизводимость электрических свойств. Единственный метод, позволяющий прецизионно легировать алмазы бором, – его химическое осаждение из газовой фазы (CVD-процесс). Это обычно связывается с возможностью точного контроля чистоты используемых для синтеза газовых компонентов и прецизионным дозированием легирующей примеси при ее направлении

непосредственно в ростовую камеру. В результате удается достичь содержания фоновой примеси азота менее 10^{14} см⁻³, что позволяет получать образцы с концентрацией бора от 10^{14} до 10^{20} см⁻³.

Представленная работа направлена на исследование с помощью эффекта Холла электрофизических свойств полученных методом ТГВД легированных бором синтетических алмазов. Для анализа механизмов рассеяния носителей заряда и определения концентрации активного бора создана модель проводимости полупроводникового алмаза р-типа.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ЭФФЕКТИВНЫЕ МАССЫ

Расчеты эффективных масс носителей заряда в алмазе [10] проверены методом функционала электронной плотности. Моделирование показывает, что в валентной зоне существует три типа носителей заряда с разной эффективной массой: "легкие", "тяжелые" и "спин-орбитально отщепленные" дырки (величина энергетического

¹ФГБНУ "Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов – ТИСНУМ" (Троицк).

²ФГАОУ ВПО "Московский физико-технический институт" (Государственный университет) (Долгопрудный).



отщепления 6-13 мэВ) [11]. Для простоты ниже приведены формулы без учета спин-орбитального расщепления валентной зоны. Тогда для расчета плотности состояний в зонах валентной и проводимости можно пользоваться суммарной эффективной массой дырок [10]:

$$m_h^- = \left(m_{hh}^{\frac{3}{2}} + m_{lh}^{\frac{3}{2}} + m_{so}^{\frac{3}{2}} \right) = 0,82 m_0.$$

По данным [9, 12], акцепторный уровень бора лежит на $E_A = 0,370$ эВ выше потолка валентной зоны, причем основная донорная примесь в исследуемых кристаллах - азот с энергетическим уровнем $E_D = 1,7$ эВ.

КОНЦЕНТРАЦИЯ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Для определения концентрации свободных носителей заряда распределение Ферми рассматривается с условием электронейтральности электронов и дырок. В приближении для температуры ($T < 2000K$) можно считать, что в зоне проводимости отсутствуют носители заряда $n(T) = 0$, и все доноры ионизированы. Тогда уравнение имеет вид:

$$\frac{p(p+N_D)}{N_A - p - N_D} = \frac{N_V}{2} \exp\left(-\frac{E_A}{k_b T}\right).$$

График решений уравнения $p(T)$ в области температур эксперимента приведен на рис.1. Подбирая N_A и N_D и добиваясь наилучшего соответствия теоретической кривой и экспериментальных данных, можно найти концентрации атомов бора (акцептора) и азота (донора).

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА АЛМАЗА И ФАКТОР РАССЕЯНИЯ ХОЛЛА

Для определения подвижности носителей заряда использовалась модель, приведенная в [9]. Учитывались четыре механизма рассеяния заряда (на ионизированных и нейтральных примесях, на оптических и акустических фононах). Для корректного определения концентрации доноров и акцепторов следует учитывать γ_H - фактор рассеяния Холла. В приближении времени рассеяния и с учетом трех типов носителей с различными эффективными массами в результате термодинамического усреднения γ_H отличается от единицы и имеет температурную зависимость. Это учитывалось при анализе полученных

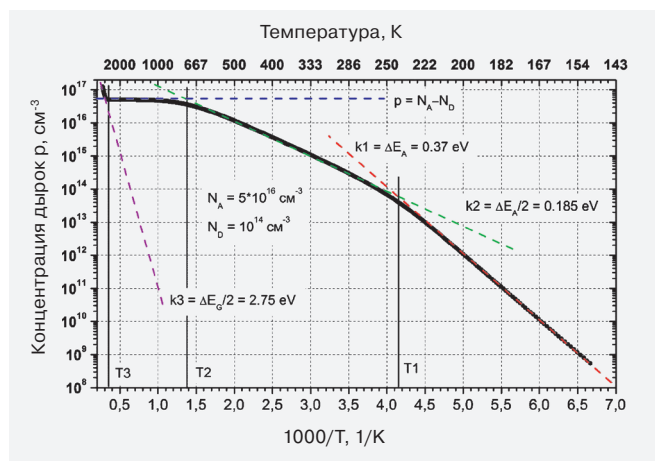


Рис.1. Рассчитанная зависимость от температуры концентрации в алмазе свободных носителей заряда (дырок): бора ($N_A = 5 \cdot 10^{16}$ 1/см³) и азота ($N_D = 10^{14}$ 1/см³)

при исследовании эффекта Холла экспериментальных данных.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованы механизмы рассеяния носителей заряда и проводимости в полученных методом ТГВД легированных бором монокристаллах алмаза (рис.2).

Основное внимание уделялось определению зависимости удельного электрического сопротивления и концентрации активных акцепторов и компенсирующего донора (азота) от содержания в ростовой смеси бора. Были приготовлены образцы алмаза с содержанием бора в смеси (Fe-C-Al-B) от 0,002 до 4 ат.%. Образцы выращивались при 5,5 ГПа и температуре около 1700К. Для их подготовки к электрическим измерениям из каждого кристалла с помощью лазерного раскроя вырезались пластины толщиной около 200 мкм и с ориентацией (100). Пластины полировались с обеих сторон и для удаления с поверхности металлических и органических загрязнений химически протравливались.

С увеличением концентрации бора в ростовой смеси в алмазе увеличивается количество структурных дефектов. Для подготовки образцов по изображениям рентгеновской топографии выбирались свободные от протяженных дефектов участки пластин. Для визуализации областей, соответствующих одному ростовому сектору, использовались данные рентгенотопографии и УФ-фотолюминесценции. При совмещении полученных карт были вырезаны образцы

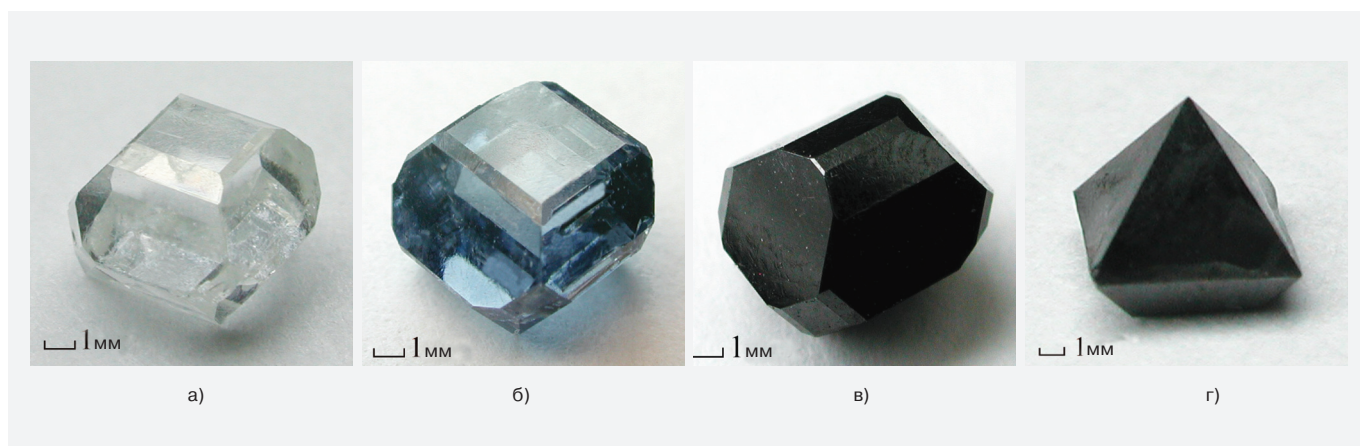


Рис.2. Синтетические алмазы с разным уровнем легирования бором. Концентрация бора в ростовой среде, ат. %:
а – 0,0004; б – 0,006; в – 1,42; г – 3,65

с однородным распределением концентрации примеси. Их типичный размер составил $2,5 \times 2,5 \times 0,15 \text{ мм}^3$.

Исследование электрических свойств образцов проводилось на установке HMS 7708 компании Lake Shore Inc. в диапазоне температур 77–800К и при магнитном поле до 2 Тл. Контактные площадки размером $200 \times 200 \text{ мкм}^2$ в углах образцов изготавливались методом последовательного магнетронного распыления титана и платины и отжигом при ~1000К. Подобная обработка обеспечивала формирование на поверхности алмаза переходного слоя карбида титана, что способствовало увеличению адгезии покрытия

и уменьшению потенциального барьера на границе полупроводниковый алмаз–металл. Измерения электрических свойств образцов проводились четырехзондовым способом, разработанным Лео ван дер Пау.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости удельного сопротивления образцов от температуры при различном содержании бора приведены на рис.3. При увеличении в ростовой смеси концентрации бора в 400 раз удельное сопротивление снижается менее чем на порядок. Это связано с уменьшением подвижности носителей заряда в сильнолегированных образцах, объясняющимся рассеянием на примесных атомах. При дальнейшем увеличении концентрации бора происходило резкое падение удельного сопротивления, что обусловлено сменой механизма проводимости.

Экспериментальные значения концентрации дырок, определенные из измерений эффекта Холла при разной температуре для трех образцов с различной концентрацией бора в исходной смеси, и теоретические данные, описывающие такую зависимость, приведены на рис.4.

Для образцов с низкой степенью легирования бором зависимости во всей области температур хорошо описываются теоретической моделью. Это подтверждает адекватность активационной модели проводимости в этой области концентраций. Для образца с существенно большей концентрацией примеси и, следовательно, большим содержанием акцепторов, модель адекватна только в области высоких температур. Отклонение от нее при температурах ниже комнатной может

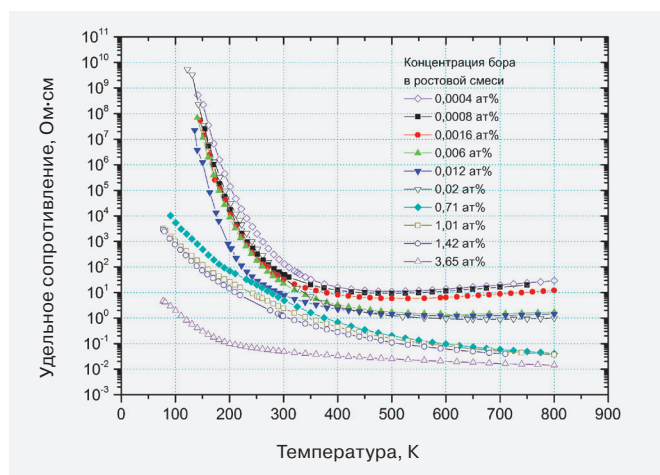


Рис.3. Зависимость от температуры удельного электросопротивления синтетических алмазов р-типа при различном содержании в ростовой смеси бора





быть объяснено переходом к прыжковой проводимости по соседним акцепторам [12].

Для определения реальной концентрации акцепторов (N_A , бор) и компенсирующих доноров (N_D , азот) применен регрессионный анализ температурных зависимостей по методу наименьших квадратов. Варьируя параметры модели проводимости алмаза N_A и N_D , удалось добиться минимального суммарного отклонения теоретических зависимостей от экспериментальных во всем диапазоне температур. Данная процедура была реализована в среде Mathcad.

Реальная концентрация легирующих примесей N_A и N_D была определена для каждого образца отдельно. Графики зависимости этих параметров и удельного сопротивления образцов при комнатной температуре от концентрации бора в ростовой смеси приведены на рис.5.

Как видно, при низких уровнях легирования внедрение бора в алмаз происходит, скорее всего, не монотонно. Возможно, не учитываются такие факторы, как температурное поле.

Итак, в работе с использованием эффекта Холла исследованы электрофизические свойства алмазов, выращенных ТГВД-методом с концентрацией бора от 0,0004 до 3,65 ат.%. Данные обрабатывались с помощью активационной модели проводимости компенсированного полупроводника. Получены зависимости концентрации и подвижности носителей, удельного сопротивления образцов от температуры. Также

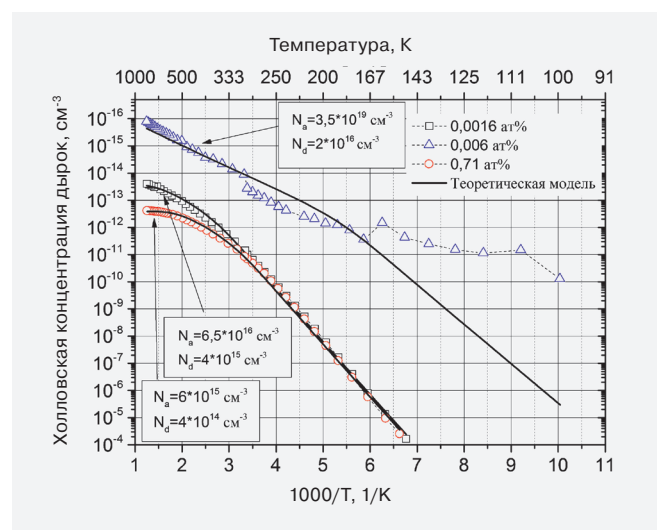


Рис.4. Экспериментальные зависимости концентрации свободных носителей заряда (дырок) в алмазах с разной концентрацией бора в ростовой смеси от температуры (стрелками показаны параметры теоретического анализа для каждой зависимости)

выявлены зависимости этих величин от количества бора в исходной смеси. Зависимости концентраций акцепторов и доноров от параметров ростовой смеси позволяют синтезировать монокристаллы алмаза с заданными электрическими свойствами. Дальнейшая программа

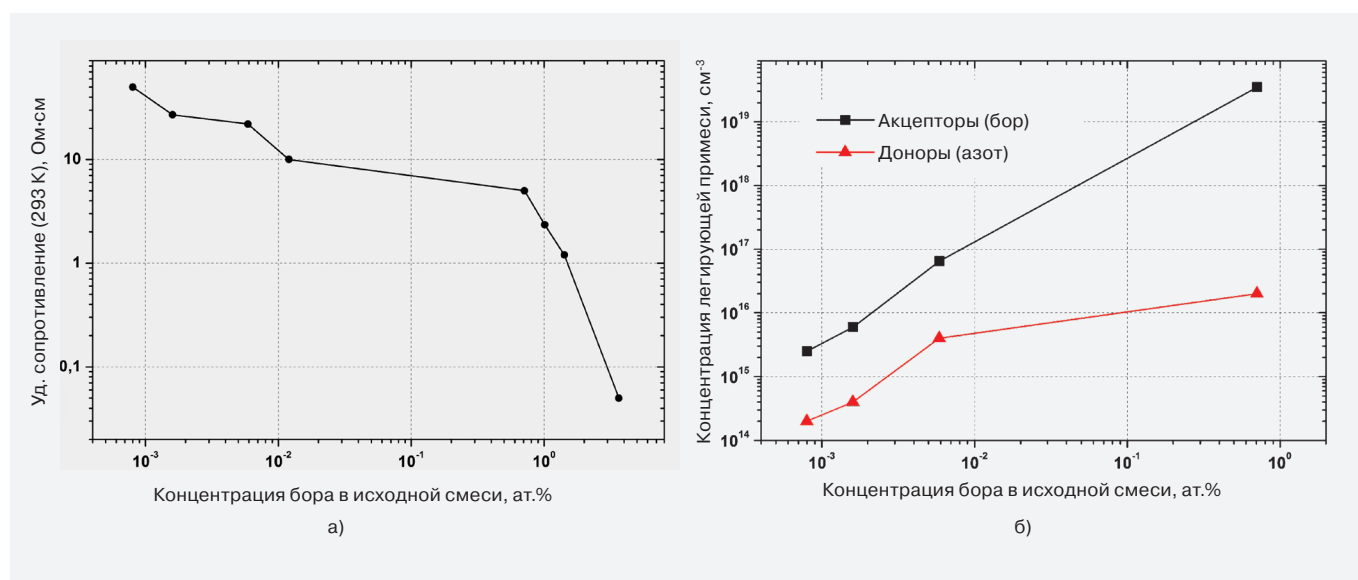


Рис.5. Зависимости от концентрации бора в ростовой смеси: а – удельного сопротивления алмазов при комнатной температуре; б – концентраций легирующих примесей (атомов в положении замещения)



исследований включает систематическое изучение механизмов проводимости легированных бором алмазов. Планируется подготовить серию образцов с небольшим шагом концентрации бора в исходной смеси, а также исследовать образцы, вырезанные из секторов с ориентацией, отличной от (100).

Авторы выражают искреннюю благодарность А.Семёнову, В.Денисову, С.Полякову и С.Носухину за участие в исследовании и конструктивное обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Isberg J., Hammersberg J., Johansson E. et al. – Science, 2002, v.297, №5587, p.1670–1672.
2. Thonke K. – Semicond. Sci. Technol., 2003, v.18, №3, p.S20.
3. Nebel C.E. – Semicond. Sci. Technol., 2003, v.18, №3, p.S1.
4. Tsukioka K., Okushi H. – Jpn. J. Appl. Phys, 2006, v.45, p.8571–8577.
5. Teraji T., Wada H., Yamamoto M. et al. – Diamond Relat. Mater., 2006, v.15, №4–8, p.602–606.
6. Mortet V., Daenen M., Teraji T. et al. – Diamond Relat. Mater., 2008, v.17, №7–10, p. 1330–1334.
7. Gabrysch M., Majdi S., Hallén A. et al. – Phys. Status Solidi A., 2008, v.205, №9, p.2190–2194.
8. Volpe P.N., Pernot J., Muret P., Omnès F. – Appl. Phys. Lett., 2009, v.94, №9, p.092102.
9. Pernot J., Volpe P.N., Omnès F. et al. – Phys. Rev B., 2010, v.81, №20, p.205203.
10. Löfås H., Grigoriev A., Isberg J. & Ahuja. – AIP Adv., 2011, v.1, p.032139.
11. Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group III: Crystal and Solid State Physics. / Edited by K.H. Hellwege, O.Madelung. – Berlin: Springer, 1982, v.22.
12. Polyakov V.I., Rukovichnikov A.I., Rossukanyi N.M. & Ralchenko V.G. – Diamond Related Materials, 2001, v.10, p.593–600.

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"



ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ (В 2-х ТОМАХ)

Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б.,
Крит Б.Л., Борисов А.М.

МОСКВА: ТЕХНОСФЕРА,
2011. – ТОМ 1, 2
464 С. + 512 С.
ISBN: 978-5-94836-266-3

1 том:
Цена: 517 р.
2 том:
Цена: 583 р.

Рассмотрены катодный и анодный нагревы токопроводящих материалов в водных растворах электролитов, локальное вскипание электролитов в окрестности электрода с малой поверхностью, формирование сплошной и устойчивой парогазовых оболочек, электрическая проводимость в парогазовой среде, теплофизические и электрохимические аспекты анодного варианта нагрева.

Дан критический обзор результатов применения анодного нагрева с целью закалки, нитрозакалки среднеуглеродистых или инструментальных сталей, цементации и нитроцементации конструкционных сталей или железуглеродистых или инструментальных сталей, цементации и нитроцементации конструкционных сталей или железуглеродистых или инструментальных сталей, оксидированию стальных или титановых сплавов. Описаны фазовый состав, структура и эксплуатационные свойства упрочненных материалов. Изложены способы нагрева металлов и сплавов в электролите, режимы обработки, составы электролитов и результаты их практического использования. Издание предназначено для научных работников, инженеров, а также преподавателей, аспирантов и студентов физических, химических и технических специальностей.

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

☎ 125319, Москва, а/я 91; ☎ (495) 956-3346, 234-0110; knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru